

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-096294

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

C02F 3/34
C02F 3/28
C02F 11/04
C12M 1/00
C12P 3/00
// (C12P 3/00
C12R 1:01)

(21)Application number : 03-138566

(71)Applicant : EBARA RES CO LTD
EBARA CORP
EBARA INFILCO CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1991

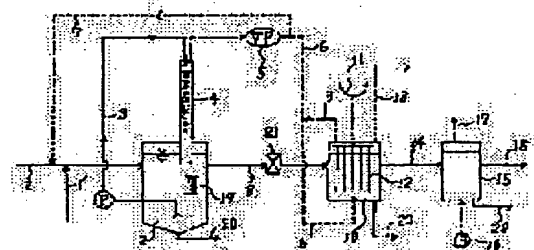
(72)Inventor : TOYA TAISUKE
KIRIYAMA KOICHI
NISHIWAKI MASATO

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FROM ORGANIC SEWAGE OF SLUDGE AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce hydrogen while suppressing the generation of CO₂ by a method wherein a methane fermentation blocking agent is preliminarily added to a methane fermentation tank and org. sewage or sludge is subjected to vacuum fermentation treatment to produce hydrogen and the culture treatment of photosynthetic bacteria is performed under a bright anaerobic condition using purple bacteria while CO₂ is supplied.

CONSTITUTION: In treating org. sewage or sludge in a methane fermentation tank 2, a methane fermentation blocking agent 1' is preliminarily added to the tank 2 and org. sewage or sludge is subjected to vacuum fermentation treatment in the tank 2 to produce hydrogen, and further subjected to the culture treatment of photosynthetic bacteria under a bright anaerobic condition using purple bacteria while CO₂ is supplied to further produce hydrogen. By this method, pollutants are decomposed to be converted to hydrogen being clean energy. Further, the excessive bacterial cells propagated in a photosynthetic bacterial culture tank can be converted to feed of livestock and poultry and/or valuables, thus a regional mass circulating system can be constituted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2511336

[Date of registration]

16.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

16.04.2001

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-96294

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	3/34	A 7158-4D		
	3/28	A 7158-4D		
	11/04	A 7824-4D		
C 1 2 M	1/00	E 2104-4B		
C 1 2 P	3/00	Z 8114-4B		

審査請求 未請求 請求項の数5(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-138566

(22)出願日 平成3年(1991)5月15日

(71)出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町11番1号

(71)出願人 000000402

荏原インフィル株式会社
東京都港区港南1丁目6番27号

(72)発明者 遠矢 泰典

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株
式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

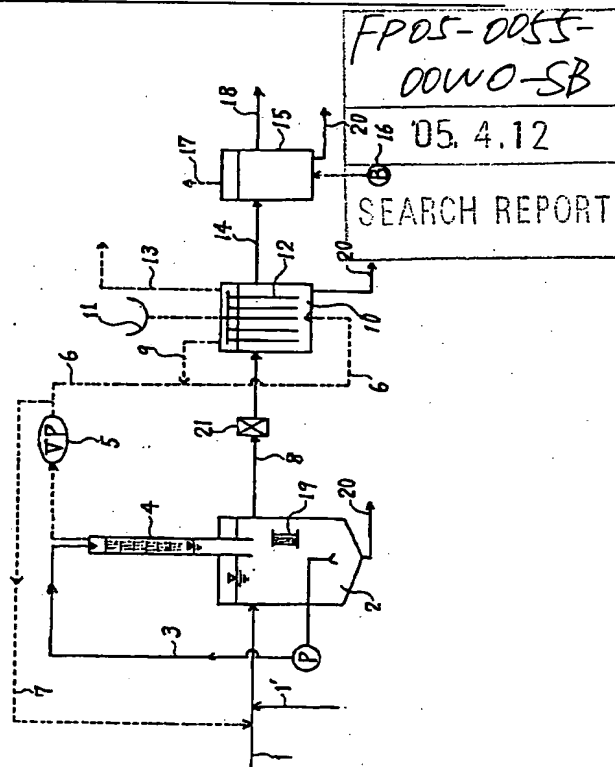
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機性汚水や汚泥からの水素生産法及び装置

(57)【要約】

【構成】 有機性汚水や汚泥1をメタン発酵槽2で処理するに当り、予め特定のメタン発酵ブロッキング剤1'を加え、減圧発酵処理2し水素を生産し、次でCO₂の供給条件下6で紅色細菌類による明・嫌気条件の光合成細菌培養処理10することによりさらに水素を生産する。

【効果】 汚濁物質を分解し、クリーンエネルギーである水素に変転することができる革新的な処理技術である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機性汚水や汚泥をメタン発酵槽で処理するに当り、予め特定のメタン発酵ブロッキング剤を加え、減圧発酵処理することにより水素を生産することを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産法。

【請求項2】 前記減圧発酵処理の後に、CO₂の供給条件下で紅色細菌類による明・嫌気条件の光合成細菌培養処理することを特徴とする請求項1記載の有機性汚水や汚泥からの水素生産法。

【請求項3】 減圧発酵槽と、該発酵槽内液に連通する減圧放散塔とを有し、前記減圧発酵槽には、汚水や汚泥導入管と排水管を有し、該汚水や汚泥導入管にはメタン発酵ブロッキング剤の導入口を接続すると共に、該発酵槽内容液を減圧放散塔の塔頂に循環する循環路を設け、また、前記減圧放散塔には、真空ポンプを介したガス移送管を設けたことを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産装置。

【請求項4】 前記水素生産装置には、さらに明・嫌気光合成細菌培養槽を有し、前記減圧発酵槽の排水管を該光合成細菌培養槽に接続し、また、前記減圧放散塔からのガス移送管を該培養槽底部に接続すると共に、該ガス移送管に培養槽の排出ガス管を接続したことを特徴とする請求項3記載の有機性汚水や汚泥からの水素生産装置。

【請求項5】 前記減圧発酵槽と光合成細菌培養槽を結ぶ排水管には固液分離装置を設けたことを特徴とする請求項4記載の有機性汚水や汚泥からの水素生産装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機性汚水や汚泥からの水素の生産方法に係り、特に水素発生細菌と光合成細菌の共働作用による各種の汚濁性物質を含む有機性汚水や汚泥からの水素生産方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機性汚水や汚泥は、通常高温メタン発酵法、中温メタン発酵法及び／又はUASB法（上向流式スラッジブランケット型メタン発酵法）等の嫌気性処理（嫌気性消化法）などによって汚濁性有機物を、最終的にはエネルギー物質であるメタン（CH₄）と炭酸ガスに変換し、メタン発酵消化液は通常嫌気性処理によって残存する有機物を微生物学的に酸化安定化して放流する方法が適用されてきた。これらの処理技術は、メタン発酵法に限定すれば省エネルギー的な処理技術であると評価できるが、発生ガス中には、水素資化性メタン細菌の基質である炭酸ガス（CO₂）に対して水素の絶対量が不足するために、約40%のエネルギー源として全く価値のない炭酸ガスが残存する。

【0003】 また、エネルギー物質としてのメタン（CH₄）も燃焼すると、次の式に示す通り炭酸ガス（CO₂）を発生する。



周知の通り、ここ数年来地球環境汚染が世界的な重大問題として取り上げられ、地球的視野にたったの解決および改善が強く要望されている。これらの中でも特に地球の温暖化問題は極めて身近で、かつ深刻な問題である。このような観点から、従来技術としてのメタン発酵法は、温暖化に直接影響を与える炭酸ガスを集中的に多量に発生する。そのために、地球環境改善に寄与できる新しい有機性汚水や汚泥の処理技術の研究・開発が急務となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上詳述したように、従来技術としてのメタン発酵法は、省エネルギー型であると同時にエネルギー物質であるメタン（CH₄）を発生するが、これを燃焼することにより地球の温暖化を助長するCO₂を発生し、またメタン発酵ガス中にも約40%のCO₂が常に存在する。本発明者らは、この従来技術の宿命的な欠陥を改善すべく、鋭意研究を続け、全く新規な発現による革新的な有機性汚水や汚泥の処理方法を提供し、多機能な新しい生物処理プロセスを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明では、有機性汚水や汚泥をメタン発酵槽で処理するに当り、予め特定のメタン発酵ブロッキング剤を加え、減圧発酵処理することにより水素を生産することを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産法としたものであり、また、本発明は、前記減圧発酵処理の後に、CO₂の供給条件下で紅色細菌類による明・嫌気条件の光合成細菌培養処理することを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産法としたものである。

【0006】 また、上記他の目的を達成するために、本発明では、減圧発酵槽と、該発酵槽内液に連通する減圧放散塔とを有し、前記減圧発酵槽には、汚水や汚泥導入管と排水管を有し、該汚水や汚泥導入管にはメタン発酵ブロッキング剤の導入口を接続すると共に、該発酵槽内容液を減圧放散塔の塔頂に循環する循環路を設け、また、前記減圧放散塔には、真空ポンプを介したガス移送管を設けたことを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産装置としたものであり、また、本発明の水素生産装置には、さらに明・嫌気光合成細菌培養槽を有し、前記減圧発酵槽の排水管を該光合成細菌培養槽に接続し、また、前記減圧放散塔からのガス移送管を該培養槽底部に接続すると共に、該ガス移送管に培養槽の排出ガス管を接続したことを特徴とする有機性汚水や汚泥からの水素生産装置としたものである。

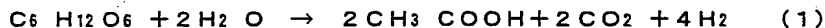
【0007】 すなわち、本発明では、メタン発酵槽内容液中に野性的に棲息している酢酸資化性メタン菌、水素資化性メタン菌及び／又はホモ酢酸メタン菌が、それぞれの基質からメタンを生成するに必要な補酵素コ・エン

ザイムM-(CO-enzyme-M)を生成しているが、この生成を阻害するメタン発酵ブロッキング剤及び／又はメタン菌に直接作用する抗生物質を、処理対象とする有機性汚水や汚泥に添加し、これを減圧放散塔を設けた発酵槽で減圧発酵し、液中に溶存する水素および反応後のメタン発酵ブロッキング剤を気相中に放散せしめて、高速、高効率な水素発酵を行なわしめる有機性汚水や汚泥の処理方法である。

【0008】さらに本発明は、減圧発酵液中に含まれる低級脂肪酸を光合成細菌、すなわち紅色細菌であるロドシュウドモナス (Rhodospseudomonas)、ロドスピリルム (Rhodospirillum) 及び／又はクロマチウム (Chromatium) などの混合体によって明・嫌気条件下で水素に変換する工程を含む処理方法でもある。本発明は、また光合成細菌培養槽で増殖した菌体を飼料及び／又は有機物に再資源化することをも企画した処理方法でもある。

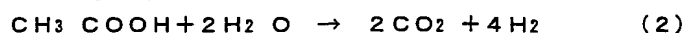
【0009】次に本発明を詳細に説明する。本発明は、各種の有機性汚濁物質を含む有機性汚水や汚泥に、特定のメタン発酵ブロッキング剤を添加して、減圧発酵条件下で水素生産を行ない、さらに次の光合成細菌 (紅色細菌) 培養槽において、紅色細菌の機能により、低級脂肪酸 (主として酢酸) を水素に変換せしめるものである。このように、各種の水素細菌と光合成細菌 (紅色細菌) の機能を合理的に組み合わせることにより、有機性汚水や汚泥を処理すると同時に、クリーンエネルギーである水素を生産し、かつ増殖菌体を有効に利用することによって物質生産をも可能にした斬新な有機性汚水や汚泥からの水素生産 (発酵) 法に関するものである。

【0010】次に、本願発明の優れた機能および作用効果を図1によって説明する。先づ、図1において、例えば、有機性汚水は、予めメタン発酵ブロッキング剤、例



次に、減圧発酵槽2で水素発酵を終えた所謂発酵消化液は、式(1)で示されるように酢酸を含んでいるだけでなく、減圧発酵で液化できない難分解性のSS分を可成り多量に含んでいる。従って、減圧発酵槽から消化液を光合成細菌培養槽10に移送する流出管8の中間に、通常の重力式沈殿池あるいは遠心分離機などの固液分離装置を設け、可及的にSS分を除去してから消化液を光合成細菌培養槽10に導入する。光合成細菌培養槽10は嫌気的条件下に維持されており、同槽10には、太陽光集光装置11によって集光された太陽光エネルギーが、槽内10にセットされた光ファイバー12に伝送され、同槽は明・嫌気の培養条件に保持される。

【0013】また、光合成細菌が必要とするCO₂は、



この槽10からの発生ガスはガス引抜管13によって槽外10に取りだされ、クリーンエネルギーとして多目的に利用される。

【0014】光合成細菌培養槽10からの流出水には若

く例えば四塩化炭素 (CCl₄)、クロロフォルム (CHCl₃)、メチレンクロライド (例えばCH₂Cl₂)、2-ブロモエタンスルホン酸 (BrCH₂·CH₂SO₃H)などを、1μmol/l～500μmol/l及び／又はメチルビオロゲン (Methylviologen)、ベンジルビオロゲン (Benzylviologen)などの抗生物質を1μmol/l～50μmol/lの濃度範囲で添加してから汚水や汚泥導入管1によって減圧発酵槽2に導入される。減圧発酵槽2には、塔状の減圧放散塔4を設け、同放散塔の下部末端は、減圧発酵槽内容液の液面下にまで連通している。さらに同放散塔内は真空ポンプ5によって-400～5,000mmAqの減圧状態に維持される。

【0011】この減圧条件下の放散塔に対して、減圧発酵槽2の内容液が循環ポンプ3によって複数回循環し、槽内容液の適度の攪拌と同時に内容液に溶存している水素及び／又は揮発性のメタン発酵ブロッキング剤を放散させる。この減圧放散の操作を加えることによって減圧発酵槽内での水素発酵は高速、高効率に遅延なく行なわれるとともに、メタン発酵ブロッキング剤も回収され、回収された同剤はガス移送管7によって、処理対象汚水に吸込まれる。(放散ガスには酸素は含まれていないので、嫌気性発酵は全く阻害されない)

また、減圧発酵槽内容液に溶存する水素を極小値とするために、槽内出し入れ自由の可動式バスケットにブラケット状の水素吸蔵合金19を充填し、賦活再利用する方法も採用できる。

【0012】減圧発酵槽2で可溶化された有機物をヘキソーズ (ブドウ糖) で代表させ、同槽内での水素発酵の生物反応式を示すと次の通りになる。

有機物 (ヘキソーズ) からの水素生産

減圧発酵槽2の減圧放散塔4から放散 (引抜かれる) される発生ガスがガス移送管6によって光合成細菌培養槽10の底部から供給され、前記の条件のもとで生物学的に固定されるが、供給されるCO₂はガス循環管9-6を經由して循環され、紅色細菌によって有効に利用される。光合成細菌培養槽10には所謂紅色細菌が流入してくる酢酸量に対応して濃厚に培養されており、これらは通常、ロドシュウドモナス (Rhodospseudomonas)、ロドスピリルム (Rhodospirillum) 及び／又はクロマチウム (Chromatium) の混合培養体であり、これらの紅色細菌によって、消化液中の酢酸は、次に示す生物反応式によって水素に転換される。

干未消化の酢酸が含まれ、そのまま外部に放流するには問題を起こす可能性もあるので、流出管14を經由して、特に限定しない通常の生物酸化装置15に導入し、ブロー16によって空気 (酸素) を供給しつつ残留有

機物、すなわち微量の酢酸を生物学的に酸化分解し、全く無害な処理水として外部の河川、湖沼あるいは海洋に放流管18を経由して放流される。また、前記したように、光合成培養槽10によって増殖した紅色細菌の余剰菌体には飼料物質として有効な各種の微量成分、生理活性物質が含まれるので、余剰菌体排出管20によって槽外に取りだし、飼料として、及び／又は有価物として再資源化される。

【0015】

【作用】本発明の処理方法は、従来のメタン発酵法に若干の技術的改善を加えることによって、水素生産性の嫌気性細菌を優占種として増殖せしめ、これによってメタンに代わるクリーンエネルギーである水素を大量に発生させることを第1の特徴とし、さらに減圧発酵槽での処理水に溶存している酢酸をも水素に変換することを第2の特徴としており、前記の個々の処理工程はそれぞれ単独でも水素生産の機能および目的を達成することができる。この新規プロセスから発生する総水素量は大量であり、かつ地球の温暖化の原因物質であるCO₂を資源化できるだけでなく、発生CO₂の絶対量も少ない。

【0016】従って、本発明は、トータルプロセスとして、地球環境保全および改善に著しく寄与する画期的な

有機性汚水や汚泥からの水素生産法である。さらに本発明の処理技術では紅色細菌の余剰菌体を資源化して利用するために、所謂、従来の処理技術の厄介な汚泥処理が軽減されるだけでなく、各種の目的に有効に利用された有用物質は自然の生態系に調和して取り込まれ、自然界での物質循環サイクルに抵抗なく受け入れられる。また、減圧発酵槽で生産される酢酸はこれをあえて紅色細菌によって水素に変換する必要はなく、酢酸として分離精製し、有機合成の素材として利用することもできる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

水素発酵の処理対象として、都市下水処理場から発生する下水汚泥を選択した。実験に使用した投入汚泥は、某下水処理場の重力沈降濃縮した最初沈殿池汚泥と、機械濃縮した余剰活性汚泥とを固形物重量比で2:1に混合し、混合液の全固形物濃度がほぼ30g/lとなるように水道水を加えて調整し、実験期間化に変質しないように3~5℃に冷蔵した。

【0018】表1に投入汚泥の組成を示す。

【表1】

表 1

項 目 \ 種 類		投 入 汚 泥
アルカリ度	(g/l)	1.54
TS	(g/l)	30.5
VS	(g/l)	23.8
VS/TS	(%)	77.9
蛋白質	(g/l)	9.4
全糖類	(g/l)	7.7
COD (Cr)	(g/l)	43.7
TKN	(g/l)	2.33
全PO ₄ ³⁻	(g/l)	2.37
遠 沈 脱 離 液 (mg/l)	揮発性有機酸	6,360
	COD (Cr)	8,600
	NH ₃ -N	820
	O-PO ₄ ³⁻	1,210

【0019】水素発酵槽の容積は実際の水張り容積（有効容積）が5リットルの円筒型発酵槽を2基製作し、こ

れを35℃の恒温水槽にセットして中温発酵を行なった。2基の発酵槽のうち、1基は対照としてメタン発酵ブロッキング剤は添加せず、他の1基にはメタン発酵ブロッキング剤として2塩化メタン (CH_2Cl_2) を選定し、投入汚泥に対して $10\mu\text{mol/l}$ を添加した。また、2基の水素発酵槽は、真空ポンプによって全槽を $-4,000\text{mmHg}$ に減圧し、減圧発酵を行った。減圧発酵槽に対する汚泥の投入量は 0.35リットル/日 、従って、発酵日数は両発酵槽とも概略15日である。

【0020】次に、メタン発酵ブロッキング剤を添加した系列においては、発酵消化液を遠心分離機を用いて $3,000\text{G}$ の遠心力で SS 分を除去し、この液を 2.5リットル の光合成細菌培養槽に導入し、ロドシュウドモナス (*Rhodospseudomonas*)、ロドスピリillum (*Rhodospirillum*) 及び/又はクロマテウム (*Chromatium*) が混在する培養体に連続系としてほぼ7日間の滞留時間

表 2

項 目	種 類	水素発酵 (対照)	水 素 発 酵	
			ブロッキング剤	光合成微生物
CH_4	(cc)	2600	0~5	0
CO_2	(cc)	1600	2500	2700
H_2	(cc)	0~	1200	2450
COD (Cr)	(g/l)	14.3	10.88	—
VS	(g/l)	11.7	5.95	—
遠 心 分離液	揮発性有機酸 (mg/l)	140	8370	30
	$\text{NH}_3\text{—N}$ (mg/l)	1680	2050	1150
	PO_4^{3-}	580	890	150

(35℃, 15日消化)

【0022】表2の実験結果からも明確に判るとおり、減圧発酵を行なっても、メタン発酵ブロッキング剤を添加しないかぎり、従来通りメタン発酵が進行し、また減圧発酵消化液に残留する酢酸濃度 (揮発性脂肪酸濃度) は極めて低濃度であり、従って光合成細菌による水素生産を行なわせても、その発生量は実質的に皆無に等しい。これに対してメタン発酵ブロッキング剤を添加しての減圧発酵では明らかに水素発酵が行なわれ、さらに減圧発酵消化液中に多量に溶存する酢酸を光合成細菌によ

を与えて水素生産を行なった。処理水温35℃、菌体濃度は $5,000\sim 6,000\text{mg/l}$ の範囲で変動した。光合成細菌に供給する CO_2 は減圧発酵槽からの発生ガス、即ち $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ガスを使用し、炭酸ガスの利用効率を高めるためにその一部を循環した。光合成細菌培養槽に供給されるべき光エネルギーは、菌体濃度、菌体量によって決定されるが、実験結果から判断して、概略 $8\sim 10\text{kW/m}^3 \cdot \text{hr}$ の範囲で設定すればよい。

【0021】また光エネルギーの表面に伝送されるべき光エネルギーの供給速度は $25\sim 40\text{W/m}^2 \cdot \text{hr}$ もあれば充分である。従って本実験でも、この範囲となるように設定した。以上の実験装置による検証実験は、運転が定常状態になってから3ヶ月間継続し、その中間過程での1ヶ月間の処理成績 (平均値) を表2に示した。

【表2】

ってクリーンエネルギーとしての水素に転換することができる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、詳述したように、従来技術とは全く別の観点からの発想による発明であり、次のような作用効果を奏する。

(1) 有機性汚水や汚泥にメタン発酵ブロッキング剤を極めて微量添加し、減圧発酵することによって、汚濁物質をクリーンエネルギーである水素に転換することが可

能であり、地球温暖化防止に著しく貢献することができる。

(2) 水素資化性メタン菌、酢酸資化性メタン菌、およびホモ酢酸メタン菌による水素〔 H_2 〕および酢酸〔 CH_3COOH 〕からのメタン生成反応はエネルギー消費反応であり、これを人為的に水素発酵の段階で制御することは、当然ながら省エネルギー的な環境保全技術であると評価できる。

【0024】(3) さらに、減圧発酵消化液中に含まれている低級カルボン酸、主として酢酸を明・嫌気条件下で紅色細菌により水素に転換できるだけでなく、減圧発酵槽からの発生ガス中に含まれている CO_2 を紅色細菌培養槽に送気することにより、地球温暖化の原因物質を有価物として固定化することも可能であり、従って、本発明は創エネルギー的な処理技術であると同時に物質生産可能な処理技術である。

(4) 光合成微生物培養槽で増殖した所謂余剰菌体は家

畜、家きん等の飼料として、及び／又は有価物に変換することができ、地域における物質循環システムを構成することができる。今後は、嫌気性水素生産菌と光合成細菌の機能を複合化した生物処理プロセスが、次世代の処理技術の主流になるであろうことは論を俟たない。

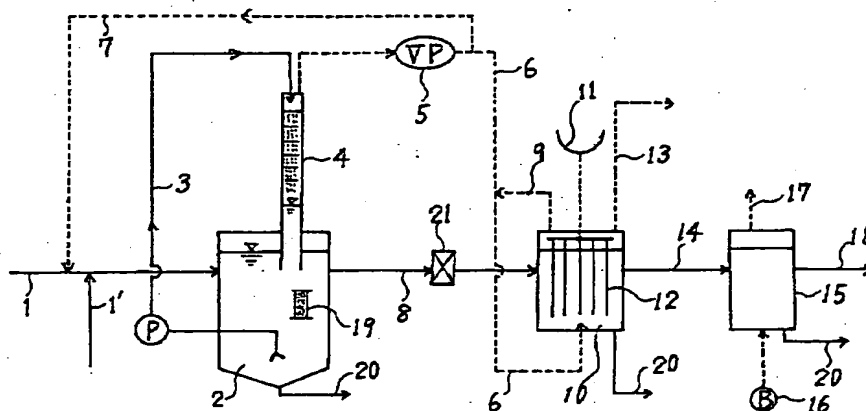
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素生産方法の一例を示すフロー工程図である。

【符号の説明】

1：汚水や汚泥導入管、1'：ブロッキング剤導入管、2：減圧発酵槽、3：循環ポンプ、4：減圧放散塔、5：真空ポンプ、6、7：ガス移送管、8、14：流出管、9：ガス循環管、10：光合成細菌培養槽、11：太陽光集光装置、12：光ファイバー、13：ガス引抜管、15：生物酸化装置、16：ブロー、21：固液分離装置

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C 1 2 P 3/00

C 1 2 R 1:01)

(72)発明者 桐山 光市

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 西脇 正人

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内